

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10237564
PUBLICATION DATE : 08-09-98

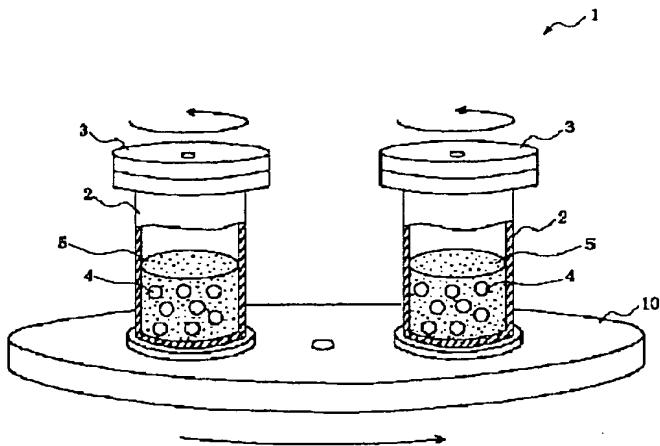
APPLICATION DATE : 28-02-97
APPLICATION NUMBER : 09046267

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : NISHIO KOJI;

INT.CL. : C22C 1/00 B22F 1/00 C22C 1/04
C22C 19/00 H01M 4/38

TITLE : MANUFACTURE OF HYDROGEN
STORAGE ALLOY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the occurrence of oxidation of an alloy attendant on mechanical alloying treatment in a method for manufacture of a hydrogen storage alloy of AB_5 type or A_2B type, where nickel is contained in the element B, by means of mechanical alloying.

SOLUTION: In this method for manufacture of a hydrogen storage alloy, a mixture 5 of electroless nickel plating solution and element A is put, together with balls 4, into a mill pot 2 set on a rotary table 10 of a high-speed planetary mill 1 and the mill pot is rotated at high speed to apply mechanical alloying treatment, by which the AB_5 type or A_2B type hydrogen storage alloy powder is obtained. At this time, the element A means one or plural elements selected from Ca, Mg, La, and Mn(misch metal), and the element B means nickel or nickel a part of which is substituted by one or plural elements selected from Cr, Zn, Co, Mn, Al, and Fe.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-237564

(43)公開日 平成10年(1998)9月8日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 22 C 1/00

C 22 C 1/00

N

B 22 F 1/00

B 22 F 1/00

E

C 22 C 1/04

C 22 C 1/04

B

19/00

19/00

F

H 01 M 4/38

H 01 M 4/38

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平9-46267

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(22)出願日

平成9年(1997)2月28日

(72)発明者 佐藤 広一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 西村 康一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 西岡 伸泰

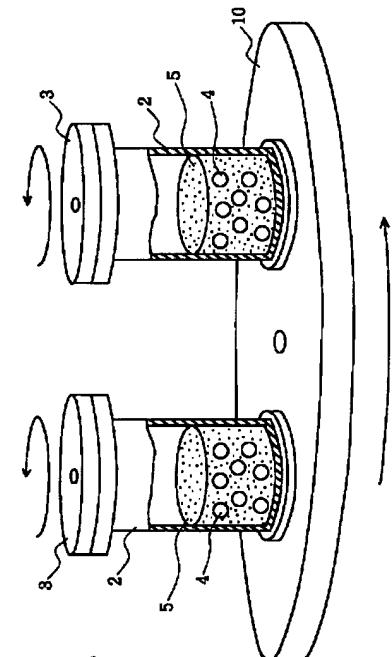
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金の製造方法

(57)【要約】

【課題】 B元素にニッケルを含むA B_x型或いはA_x B型の水素吸蔵合金をメカニカルアロイングによって製造する方法において、メカニカルアロイング処理に伴う合金の酸化を防止する。

【解決手段】 本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法においては、高速遊星ミル1の回転テーブル10上に設置されたミルポット2に、ボール4と共に、無電解ニッケルメッキ液とA元素の粉末の混合物5を投入して、該ミルポットを高速回転させることによりメカニカルアロイング処理を施し、A B_x型或いはA_x B型の水素吸蔵合金粉末を得る。ここで、A元素は、Ca、Mg、La、及びMnの中から選ばれる1或いは複数の元素であり、B元素は、ニッケル或いは、その一部をCr、Zn、Co、Mn、Al及びFeの中から選ばれる1或いは複数の元素で置換したものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 B元素にニッケルを含むA B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金の製造方法であって、メカニカルアロイング用のミルポットに、無電解ニッケルメッキ液とA元素の粉末を投入して、該ミルポットを高速回転させることによりメカニカルアロイング処理を施し、A B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金粉末を得ることを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 B元素にニッケルを含むA B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金粉末を作製した後、メカニカルアロイング用のミルポットに、無電解ニッケルメッキ液と前記水素吸蔵合金粉末を投入して、該ミルポットを高速回転させることによりメカニカルアロイング処理を施すことを特徴とする水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 A元素は、Ca、Mg、La、及びMmの中から選ばれる1或いは複数の元素であり、B元素は、ニッケル或いは、その一部をCr、Zn、Co、Mn、Al及びFeの中から選ばれる1或いは複数の元素で置換したものである請求項1又は請求項2に記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 メカニカルアロイング処理によって得られた合金粉末に焼結処理を施す請求項1乃至請求項3の何れかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 無電解ニッケルメッキ液には、還元剤が含まれている請求項1乃至請求項4の何れかに記載の水素吸蔵合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えばニッケル-水素電池の負極の材料として用いる水素吸蔵合金の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、ニッケル-水素電池の負極として用いられる水素吸蔵合金電極は、所定成分の水素吸蔵合金の粉末に接着剤を加え、これを電極形状に成形することによって作製される。ここで、水素吸蔵合金としては、例えばCaNi_{1-x}等のA B₁型水素吸蔵合金や、Mg, Ni等のA₂ B型水素吸蔵合金が知られている。

【0003】 この様な水素吸蔵合金の製造方法として、合金構成元素を所定の組成比に応じて秤量混合し、この混合物をミルポットに投入して、該ミルポットを高速回転させることによって、機械的加工及び強制混合によるメカニカルアロイング処理を施し、水素吸蔵合金粉末を得る方法が知られている(特開平5-9618号)。尚、このメカニカルアロイング処理は、合金粉末の酸化を防止するべく、不活性ガス雰囲気中で行なわれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来のメカニカルアロイング処理を用いた水素吸蔵合金の製造方法においては、ミルポット中の不純物が合金表面に付

着したり、ミルポットから合金粉末を取り出す際に合金表面が空気と触れて、合金が酸化される虞れがあった。この酸化によって水素吸蔵合金の水素吸収特性は劣化することになる。本発明の目的は、メカニカルアロイング処理において合金が酸化される虞れのない水素吸蔵合金の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決する為の手段】 本発明に係る第1の水素吸蔵合金の製造方法は、B元素にニッケルを含むA B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金を製造するべく、メカニカルアロイング用のミルポットに、無電解ニッケルメッキ液とA元素の粉末を投入して、該ミルポットを高速回転させることによりメカニカルアロイング処理を施し、A B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金粉末を得るものである。

【0006】 上記第1の水素吸蔵合金の製造方法においては、ミルポットが高速回転することによって、A元素の粉末の粒子表面にニッケルのメッキ層が形成されると共に、これらの粒子どうしが衝突することによって、A B₁型或いはA₂ B型の非晶質の水素吸蔵合金粉末が得られる。ここでメカニカルアロイング処理はニッケルメッキ液中で行なわれる所以、合金表面が空気と触れる虞れではなく、合金の酸化が防止される。又、ミルポットから取り出す際の酸化も防止される。

【0007】 本発明に係る第2の水素吸蔵合金の製造方法は、B元素にニッケルを含むA B₁型或いはA₂ B型の水素吸蔵合金粉末を作製した後、メカニカルアロイング用のミルポットに、無電解ニッケルメッキ液と前記水素吸蔵合金粉末を投入して、該ミルポットを高速回転させることによりメカニカルアロイング処理を施すものである。

【0008】 上記第2の水素吸蔵合金の製造方法においては、メカニカルアロイング処理によって、水素吸蔵合金粉末の粒子表面にニッケルのメッキ層が形成され、これらの粒子どうしが衝突することによって、合金組成に変化が生じ、ニッケル量の多い表層部が形成されることになる。この表層部は触媒として作用し、水素吸蔵合金の活性化を促す。

【0009】 具体的構成において、A元素は、Ca、Mg、La、及びMmの中から選ばれる1或いは複数の元素であり、B元素は、ニッケル或いは、その一部をCr、Zn、Co、Mn、Al及びFeの中から選ばれる1或いは複数の元素で置換したものである。この様に、B元素としてのニッケルの一部を他の元素で置換することによって、合金の酸化及び分解が抑制され、水素吸蔵合金のサイクル寿命が向上する。

【0010】 又、具体的構成において、メカニカルアロイング処理によって得られた合金粉末に焼結処理を施す。メカニカルアロイング処理によって得られる水素吸蔵合金は非晶質の合金となるが、その後の焼結処理によ

って合金の結晶化が促される。この結果、合金組成の均質化が図られ、水素吸放出サイクルに伴う合金の相分離が起こり難くなつて、サイクル寿命が向上する。

【0011】更に具体的構成において、無電解ニッケルメッキ液には、還元剤が含まれている。該具体的構成においては、仮に水素吸蔵合金が酸化される要因が存在したとしても、還元剤が酸化されることによって、水素吸蔵合金の酸化が防止される。

【0012】

【発明の効果】本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法によれば、メカニカルアロイング処理において合金が酸化される虞れがないので、所期の水素吸収特性を有する水素吸蔵合金が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき、図面に沿つて具体的に説明する。本発明に係る水素吸蔵合金の製造方法は、図1に示す従来より公知の高速遊星ミル(1)を用いて、ボールミリングによるメカニカルアロイングを行なうものである。即ち、回転テーブル(10)上に設置された ZrO_3 製のミルポット(2)中に、 ZrO_3 製のボール(4)を複数個投入すると共に、無電解ニッケルメッキ液とCa粉末若しくはMg粉末との混合物(5)を投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液としては、塩化ニッケル、次亜リン酸ナトリウム及び塩化アンモニウムを含む水溶液を採用する。尚、ミルポット(2)の開口部には、Oリング(図示省略)を介して蓋(3)が固定されており、ポット内部は液密状態となっている。

【0014】図中に矢印で示す様に、回転テーブル(10)を60~340 rpmの速度で回転させると同時に、ミルポット(2)を120~680 rpmの速度で回転させることによって、Ca若しくはMg粒子の表面にニッケルのメッキ層が形成されると共に、これらの粒子どうしが衝突することによって、CaNi_x合金若しくはMg_xNi_{1-x}合金の粉末が得られる。その後、ミルポット(2)から水素吸蔵合金粉末を取り出して、これに水洗及び乾燥を施す。

【0015】又、本発明に係る他の水素吸蔵合金の製造方法は、従来と同様の工程によってCaNi_x合金若しくはMg_xNi_{1-x}合金の粉末を作製した後、図1に示すミルポット(2)中に、無電解ニッケルメッキ液及びボール(4)と共に投入して、該ミルポットを高速回転させる。これによって、CaNi_x合金若しくはMg_xNi_{1-x}合金の粒子表面にニッケルのメッキ層が形成され、これらの粒

子どうしが衝突することによって、合金組成に変化が生じ、ニッケル量の多い表層部が形成されることになる。その後、ミルポット(2)から水素吸蔵合金粉末を取り出して、これに水洗及び乾燥を施す。

【0016】尚、上記製造方法において、水素吸蔵合金のA元素としてのCa若しくはMgに代えて、LaやMn(ミッシュメタル)を採用することが可能である。又、B元素としてのニッケルは、その一部をCr、Zn、Co、Mn、Al或いはFeで置換することも可能である。

【0017】

【実施例】

実施例1

① 本発明合金の作製

Mgの粉末10gと無電解ニッケルメッキ液45gを、 ZrO_3 ボールと共に ZrO_3 ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニッケル15g、次亜リン酸ナトリウム5g及び塩化アンモニウム25gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600 rpmの速度で1時間回転させ、メカニカルアロイングを施す。これによって、Mg_xNi_{1-x}合金の粉末(粒径: 5~10 μm)が得られることになる。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、外径20mm、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0018】② 比較用合金の作製

Mgの粉末9.1gとNiの粉末10.9g(何れも粒径50乃至100 μm)を混合し、これを ZrO_3 ボールと共に、 ZrO_3 ミルポットに投入する。そして、ミルポット内をアルゴンガス雰囲気として、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。ミルポットを600 rpmの速度で1時間回転させ、メカニカルアロイングを施す。これによって、Mg_xNi_{1-x}合金の粉末(粒径: 5~10 μm)が得られることになる。その後、アルゴンガス雰囲気のグローブボックス内でミルポットからMg_xNi_{1-x}合金粉末を取り出し、これを外径20mm、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0019】③ 試験

上記測定容器に収容された比較用合金及び本発明合金に対し、下記表1に記載の条件で活性化を施した後、水素吸収量及び酸素含有量を測定した。

【0020】

【表1】

活性化条件				
真空引き温度 [°C]	印加水素圧力 [atm]	水素吸収時間 [min]	水素吸収量 (wt %)	酸素含有量 (wt %)
比較用合金	300	30	60	3.2
本発明合金	250	25	60	0.1

【0021】表1において、水素吸収量は、250°C、20 atmの水素を水素吸蔵合金に印加したときの水素吸収量を表わしている。又、酸素含有量は、合金中の酸素含有量を酸素分析によって測定したものである。表1から明らかな様に、本発明合金では、比較用合金よりも低い真空引き温度と印加圧力の下、比較用合金と同じ時間で活性化が終了(水素吸収量が飽和した状態)している。そして、本発明合金では、比較用合金よりも大きな水素吸収量が得られ、然も、酸素含有量は大幅に減少している。

【0022】この様に、本発明合金において充分な水素吸収量が得られていることから、無電解ニッケルメッキ液を用いたメカニカルアロイングによって、水素吸蔵合金であるMg₂Ni合金が生成されることが裏付けられる。即ち、メカニカルアロイングによって、Mg粒子の表面にニッケルメッキ層が形成され、これらの粒子どうしが衝突して、Mg₂Ni合金が得られるのである。

【0023】本発明合金において酸素含有量が大幅に減少しているのは、メカニカルアロイング処理がニッケルメッキ液中で行なわれることによって、合金表面が空気と触れることなく、合金の酸化が防止されるためである。又、空気中でミルポットから取り出す際にも酸化が防止されるからである。又、無電解ニッケルメッキ液に、還元剤である次亜リン酸ナトリウムが含まれているため、この次亜リン酸ナトリウムが酸化されることによって、水素吸蔵合金の酸化が確実に防止される。

【0024】実施例2

* ① 本発明合金の作製

10 CaNi₂合金を得るべく、Caの粉末とNiの粉末を秤量混合し、これを高周波誘導溶解によって溶融せしめて、CaNi₂合金塊を作製する。そして、この合金塊を粒径5~10 μmに粉碎して、CaNi₂合金の粉末を得る。この様にして得られたCaNi₂合金の粉末10 gと無電解ニッケルメッキ液21 gを、ZrO₂ボールと共にZrO₂ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニッケル7 g、次亜リン酸ナトリウム2 g及び塩化アンモニウム12 gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600 rpmの速度で1時間回転させ、メカニカルアロイングを施す。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、外径20 mm、長さ110 mmの測定容器に収容する。

【0025】② 比較用合金の作製

上記本発明合金と同様に、Caの粉末とNiの粉末を秤量混合し、これを高周波誘導溶解によって溶融せしめて、CaNi₂合金塊を作製する。そして、この合金塊を5~10 μmに粉碎した後、外径20 mm、長さ110 mmの測定容器に収容する。

【0026】③ 試験

上記測定容器に収容された比較用合金及び本発明合金に対し、下記表2に記載の条件で活性化を施した。

【0027】

* [表2]

活性化条件			
	真空引き温度 [°C]	印加水素圧力 [atm]	水素吸収時間 [min]
比較用合金	80	20	20
本発明合金	60	10	10

【0028】表2から明らかな様に、本発明合金では、比較用合金よりも低い真空引き温度、2分の1の印加圧力の下、比較用合金の2分の1の時間で活性化が終了している。

【0029】この様に、本発明合金において、比較用合金よりも活性化が容易となっているのは、本発明のメカニカルアロイング処理によって、CaNi₂合金の粒子表面にニッケルのメッキ層が形成され、これらの粒子ど

うしが衝突することによって、合金組成に変化が生じ、ニッケル量の多い表層部が形成されるからであり、この表層部が触媒として作用し、CaNi₂合金の活性化を促すのである。

【0030】実施例3

① 本発明合金の作製

CaNi₂合金(M: Fe, Cr, Cu, Zn, Mn, Al、又はCo)の粉末10 gと、無電解ニッケル

50

ルメッキ液21gを、ZrO₂ボールと共にZrO₂ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニッケル7g、次亜リン酸ナトリウム2g及び塩化アンモニウム12gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600rpmの速度で20分間回転させ、メカニカルアロイグを施す。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、外径20mm、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0031】② 比較用合金の作製

CaNi₅合金の粉末10gと、無電解ニッケルメッキ液21gを、ZrO₂ボールと共にZrO₂ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニ*

* ッケル7g、次亜リン酸ナトリウム2g及び塩化アンモニウム12gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600rpmの速度で20分間回転させ、メカニカルアロイグを施す。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、外径20mm、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0032】③ 試験

上記測定容器に収容された比較用合金及び本発明合金に10対し、下記表3に記載の条件で活性化を施し、その後、下記表4に記載の水素吸収放出条件で寿命試験を行なった。その結果を下記表5に示す。

【0033】

【表3】

活性化条件			
	真空引き温度 [℃]	印加水素圧力 [atm]	水素吸収時間 [min]
比較用合金 (CaNi ₅)	60	10	10
本発明合金 (Ca - Ni - M)	60	10	10

M : Fe, Cr, Cu, Zn, Mn, Al, Co

【0034】

※※【表4】

CaNi _{4.8} M _{0.2} M = Fe, Cr, Cu, Zn, Mn, Al, Co	吸収温度	吸収圧力	放出温度	放出圧力
	50℃	20atm	50℃	真空引き
CaNi ₅ (比較例)	50℃	20atm	50℃	真空引き

信用ガス: 20ppmO₂ + H₂

【0035】

【表5】

〈寿命試験結果〉

維持率 (100サイクル後)	
CaNi ₅ (比較例)	0.85
CaNi _{4.8} Fe _{0.2}	0.87
CaNi _{4.8} Cr _{0.2}	0.88
CaNi _{4.8} Cu _{0.2}	0.86
CaNi _{4.8} Zn _{0.2}	0.86
CaNi _{4.8} Mn _{0.2}	0.91
CaNi _{4.8} Al _{0.2}	0.92
CaNi _{4.8} Co _{0.2}	0.9

【0036】表5において、維持率は、水素吸放出サイクルの初期における水素吸収量を1としたときの、100サイクル後の水素吸収量の比を表わしている。表5か

ら明らかな様に、ニッケルの一部を他の元素で置換することによって維持率が改善されている。これは、ニッケルの一部を他の元素で置換することによって、水素吸収合金の水素吸放出における酸化及び分解が抑制され、サイクル寿命が向上するためである。

【0037】実施例4

① 本発明合金の作製

CaNi₅合金の粉末10gと、無電解ニッケルメッキ液21gを、ZrO₂ボールと共にZrO₂ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニッケル7g、次亜リン酸ナトリウム2g及び塩化アンモニウム12gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600rpmの速度で1時間回転させ、メカニカルアロイグを施す。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、該合金粉末をペレット状に成形し、該ペレットに対し、不活性ガス雰囲気中で800℃、2時間の焼結処理を施す。この様にして得られた焼結合金ペレットを、外径20m

m、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0038】② 比較用合金の作製

CaNi₅合金の粉末10gと、無電解ニッケルメッキ液21gを、ZrO₂ボールと共にZrO₂ミルポットに投入する。ここで、無電解ニッケルメッキ液は、塩化ニッケル7g、次亜リン酸ナトリウム2g及び塩化アンモニウム12gを含む水溶液である。そして、ミルポットの蓋を閉じ、液密状態とする。続いてミルポットを600rpmの速度で1時間回転させ、メカニカルアロイングを施す。その後、外気中にて、ミルポットから合金粉*10

*末を取り出し、これに水洗及び乾燥を施した後、外径20mm、長さ110mmの測定容器に収容する。

【0039】③ 試験

上記測定容器に収容された比較用合金及び本発明合金に對し、下記表6に記載の条件で活性化を施し、その後、下記表7に記載の水素吸収放出条件で寿命試験を行なった。その結果を下記表8に示す。

【0040】

【表6】

活性化条件			
	真空引き温度 [°C]	印加水素圧力 [atm]	水素吸収時間 [min]
比較用合金 (CaNi ₅)	60	10	10
本発明合金 (CaNi ₅ 焼結)	60	10	10

【0041】

※※【表7】

	吸収温度	吸収圧力	放出温度	放出圧力
CaNi ₅ 焼結合金	50°C	20atm	50°C	真空引き
CaNi ₅ (比較例)	50°C	20atm	50°C	真空引き

使用ガス: 20ppmO₂ + H₂

【0042】

【表8】

	維持率 (100サイクル後)
CaNi ₅ (比較例)	0.85
CaNi ₅ 焼結合金	0.89

【0043】表8から明らかな様に、焼結合金では維持率が向上している。これは、メカニカルアロイング処理によって作製された非晶質の合金粉末が、その後の焼結処理によって、合金組成の均質化が図られ、水素吸放出サイクルに伴う合金の相分離が起こり難くなつて、サイクル寿命が向上したものである。

【0044】上記実施の形態及び実施例の説明は、本発明を説明するためのものであつて、特許請求の範囲に記

載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

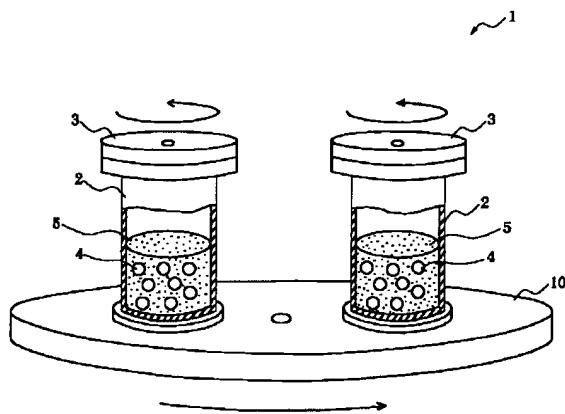
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のメカニカルアロイング処理工程を表わす一部破断斜視図である。

【符号の説明】

- (1) 高速遊星ミル
- (10) 回転テーブル
- (2) ミルポット
- (3) 蓋
- (4) ボール
- (5) 無電解ニッケルメッキ液と水素吸収合金粉末の混合物

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内